

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)
BEST AVAILABLE COPY**

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION D'ELECTION

(règle 61.2 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 en sa qualité d'office élu

Date d'expédition (jour/mois/année) 02 mars 2001 (02.03.01)	
Demande internationale no PCT/FR00/01880	Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR 3318P1/DP/FM
Date du dépôt international (jour/mois/année) 03 juillet 2000 (03.07.00)	Date de priorité (jour/mois/année) 05 juillet 1999 (05.07.99)
Déposant MOREL, Antoine etc	

1. L'office désigné est avisé de son élection qui a été faite:



dans la demande d'examen préliminaire international présentée à l'administration chargée de l'examen préliminaire international le:

27 décembre 2000 (27.12.00)



dans une déclaration visant une élection ultérieure déposée auprès du Bureau international le:

2. L'élection ☒ a été faite

n'a pas été faite

avant l'expiration d'un délai de 19 mois à compter de la date de priorité ou, lorsque la règle 32 s'applique, dans le délai visé à la règle 32.2b).

Bureau international de l'OMPI
 34, chemin des Colombettes
 1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur: (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé

R. Forax

no de téléphone: (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

PIGASSE, Daniel
Péchiney
217, cours Lafayette
F-69451 Lyon Cedex 06
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 20 décembre 2001 (20.12.01)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR 3318P1/DP/FM	
Demande internationale no PCT/FR00/01880	Date du dépôt international (jour/mois/année) 03 juillet 2000 (03.07.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant ☒ l'inventeur ☐ le mandataire ☐ le représentant commun

Nom et adresse

MOREL, Antoine
32bis, rue d'Hardencourt
F-27000 Evreux
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne ☐ le nom ☒ l'adresse ☐ la nationalité ☐ le domicile

Nom et adresse

MOREL, Antoine
25, rue du Val Fleuri
Appartement 17
F-27000 Evreux
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Philippe Bécamel

no de téléphone (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

PIGASSE, Daniel
Péchiney
217, cours Lafayette
F-69451 Lyon Cedex 06
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 11 décembre 2001 (11.12.01)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR 3318P1/DP/FM	
Demande internationale no PCT/FR00/01880	
	Date du dépôt international (jour/mois/année) 03 juillet 2000 (03.07.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant ☒ l'inventeur ☐ le mandataire ☐ le représentant commun

Nom et adresse

BRANDO, Eric
13, avenue des Lavandes
F-04300 Forcalquier
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne ☐ le nom ☒ l'adresse ☐ la nationalité ☐ le domicile

Nom et adresse

BRANDO, Eric
520 Berkley Road
78045 Laredo, TX
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

US

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Philippe Bécamel

no de téléphone (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION DE L'ENREGISTREMENT
D'UN CHANGEMENT(règle 92bis.1 et
instruction administrative 422 du PCT)

Expéditeur: le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

PIGASSE, Daniel
Péchiney
217, cours Lafayette
F-69451 Lyon Cedex 06
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 29 mars 2001 (29.03.01)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR 3318P1/DP/FM	
Demande internationale no PCT/FR00/01880	Date du dépôt international (jour/mois/année) 03 juillet 2000 (03.07.00)

1. Les renseignements suivants étaient enregistrés en ce qui concerne:

☒ le déposant ☒ l'inventeur ☐ le mandataire ☐ le représentant commun

Nom et adresse

TENAUD, Philippe
508, chemin du Cerf
F-38830 Saint Nazaire les Eymes
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

2. Le Bureau international notifie au déposant que le changement indiqué ci-après a été enregistré en ce qui concerne:

☐ la personne ☐ le nom ☒ l'adresse ☐ la nationalité ☐ le domicile

Nom et adresse

TENAUD, Philippe
148, chemin du Capitou
F-38190 Bernin
FRANCE

Nationalité (nom de l'Etat)

FR

Domicile (nom de l'Etat)

FR

no de téléphone

no de télécopieur

no de téléimprimeur

3. Observations complémentaires, le cas échéant:

4. Une copie de cette notification a été envoyée:

<input checked="" type="checkbox"/> à l'office récepteur	<input type="checkbox"/> aux offices désignés concernés
<input type="checkbox"/> à l'administration chargée de la recherche internationale	<input checked="" type="checkbox"/> aux offices élus concernés
<input checked="" type="checkbox"/> à l'administration chargée de l'examen préliminaire international	<input type="checkbox"/> autre destinataire:

Bureau international de l'OMPI
34, chemin des Colombettes
1211 Genève 20, Suisse

no de télécopieur (41-22) 740.14.35

Fonctionnaire autorisé:

Diana Nissen

no de téléphone (41-22) 338.83.38

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

09/026781
T6

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference BR 3318P1/DP/FM	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FR00/01880	International filing date (day/month/year) 03 July 2000 (03.07.00)	Priority date (day/month/year) 05 July 1999 (05.07.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01G 49/00		
Applicant UGIMAG S.A.		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 10 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

RECEIVED
JUL - 9 2002
TC 2800 MAIL ROOM

RECEIVED
JUL 10 2002
TC 2800 MAIL ROOM

Date of submission of the demand 27 December 2000 (27.12.00)	Date of completion of this report 19 September 2001 (19.09.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/FR00/01880

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

- ☒ the international application as originally filed.
- ☐ the description. pages 1-16 . as originally filed.
 pages _____ . filed with the demand.
 pages _____ . filed with the letter of _____
 pages _____ . filed with the letter of _____
- ☐ the claims. Nos. 1-15 . as originally filed.
 Nos. _____ . as amended under Article 19.
 Nos. _____ . filed with the demand.
 Nos. _____ . filed with the letter of _____
 Nos. _____ . filed with the letter of _____
- ☐ the drawings. sheets/fig _____ . as originally filed.
 sheets/fig _____ . filed with the demand.
 sheets/fig _____ . filed with the letter of _____
 sheets/fig _____ . filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description. pages _____
- ☐ the claims. Nos. _____
- ☐ the drawings. sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

Continuation of: Box I.5

The amendments filed with the International Bureau in accordance with PCT Article 19(1) cause the subject matter of the application to be extended beyond the content of the application as filed. As a result, they are contrary to the provisions of PCT Article 19(2). The amendments in question are as follows:

1. In **Claim 1**, it has been added that elements A and Fe could be replaced in part with substitution elements B and C in such a way as to form a ferrite having formula $A_{1-x}B_xC_xFe_{12-x}O_{19}$.

However, no limit has been given for parameter x of the formula. This leads to a problem of clarity and extends the possible range of this formula in comparison with Claim 11 of the application as filed, where x was limited to the range 0.05 - 0.45.

It follows that this addition is not acceptable.

2. The property relating to the yield of the conversion into crystallised M-type ferrite that was considered to lack clarity has been removed from **Claim 1**.

However, by interpreting this feature in the light of the description (cf. page 5, lines 8-12), the most logical meaning appears to be that the yield of the method for converting the raw materials into

THIS PAGE BLANK (USPTO)

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

M-type ferrite must be at least 95%. It follows that the removal of this feature causes the subject matter of the application to be extended to cover conversion methods with lower yields.

As a result, this amendment is not acceptable.

3. A new **independent Claim 2** has been filed with a view to obviating the objection concerning the clarity of Claim 6, as originally filed.

However, for the same reasons as those set out above with respect to Claim 1, this new claim cannot be accepted in its current form.

4. The **new dependent Claims 3 to 11**, as well as **12 to 15**, likewise cannot be accepted because they are dependent on Claims 1 and 2 or are based on the use of ferrite claimed in Claims 1 and 2.

5. It follows that the new set of claims proposed by the applicant has not been accepted because it does not comply with the requirements of PCT Article 19(2).

The following elements of the application **have therefore been used as the basis of the examination:**

The description, pages	1-16, as originally filed
The claims, Nos.	1-15, as originally filed.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-15	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-15	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

1. Novelty:

Since none of the documents cited in the search report describes all of the features of independent Claims 1, 12, 13, 14 and 15, these claims as well as dependent Claims 2 to 11 are considered to be novel.

2. Inventive step:

2.1 Claim 1 describes a method for producing M-type hexaferrite powders having formula $AFe_{12}O_{19}$, where A is a metal selected from Ba, Sr, Ca and Pb or a mixture thereof, including the steps of:

- (a) providing an iron oxide Fe_2O_3 and an A compound, typically in powder form, and mixing said iron oxide with said A compound, with a molar ratio $n = Fe_2O_3/AO$
- (b) agglomerating said mixture to give agglomerates with a shape and size suitable for the calcining stage, and calcining same in a furnace, typically between $1100^{\circ}C$ and $1300^{\circ}C$ in order to form the M-type ferrite

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(c) grinding said calcined agglomerates to produce a fine ferrite powder,

characterised in that,

- prior to said calcining, step (a) involves:
 1. forming said mixture with a ratio n of between 5.7 and 6.1,
 2. during or after the formation of said mixture, grinding said mixture so as to give a mixture having both a degree of uniformity no lower than a predetermined threshold and a mean particle size of a predetermined value of between 0.25 and 1 μm ,
 3. adding a microstructure controlling agent, ACM for short, prior to or during said grinding.
- in step (b), the calcining conditions as well as the nature and content of ACM are selected in order to arrive, after the calcining stage, at a ferrite material in the form of a porous wafer having, at the same time, the following properties:
 - * a yield of conversion into crystallised M-type ferrite of more than 95%,
 - * an apparent specific gravity d_a of less than 3.5, and preferably less than 3, or a porosity greater than 30%, and preferably greater than 40%,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- * a low cohesion energy at the grain boundaries between primary particles leading to high friability so as to enable the grinding of step (c) to be replaced with a straightforward breaking up of said wafer.

The technical problem that the present invention aims to solve can be considered to be that of enhancing the performance of the production method, aiming mainly to modify advantageously the grinding stages so that they are shorter and more cost-effective.

Document D1, which is considered to be the closest prior art, describes a method for producing M-type hexaferrite powders of formula $AFe_{12}O_{19}$, wherein A is more specifically Ba or Sr (cf. page 2, lines 6-10), including steps of:

- (a) providing an iron oxide Fe_2O_3 and an A compound, typically $SrCO_3$, and mixing same with a molar ratio $n = Fe_2O_3/AO$ (cf. page 3, the diagram), the value of n being between 5.4 and 5.8 (cf. page 2, lines 64-65)
- (b) grinding the mixture during the formation of same (cf. page 3, the diagram; page 4, Claim 1)
- (c) adding additives such as ZrO_2 (considered to be an ACM: cf. the present application, Claim 5) during the mixing/grinding step (cf. D1, page 4, Claim 1)
- (d) calcining the mixture in a furnace at $1300^\circ C$ in order to form the M-type ferrite (cf. page 4, lines 20-25)

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- (e) fine-grinding said calcined agglomerates to produce a fine ferrite powder (cf. page 4, Claim 1).

The subject matter of Claim 1 of the present invention solves the technical problem and differs from the invention described in document D1 in that it specifies certain features of the porous wafer formed after calcining, such as the conversion yield, the apparent specific gravity and the cohesion energy.

These features are not described in document D1. However, since the methods are almost identical, the results must be comparable.

The present application teaches the following combination of means:

- (i) the molar ratio of the raw materials must be as close as possible to the value $n = 6$ (stoichiometry). The range claimed is 5.7 - 6.1.
- D1 describes an example having a ratio where $n = 5.8$, which is within the range claimed (cf. page 4, line 20).
- (ii) the mixture must be ground very finely (0.25 - 1 μm) in order to form a highly uniform mixture.
- The particle size value of 0.5 μm is explicitly mentioned in D1, being one of the limits of the range claimed for the size of the particles (cf. page 4, line 42).

THIS PAGE BLANK (USPTO)

This value is also within the range claimed in the present application.

(iii) a microstructure controlling agent must be added during grinding.

- The method described in D1 mentions the use of additives such as ZrO_2 (cf. page 3, lines 64-67) for the purpose of controlling the microstructure. A compound of the same nature is therefore used for the same purpose.

(iv) the method envisages forming agglomerates prior to the calcining step.

- The method described in D1 does not actually appear to involve the forming of agglomerates.

However, it has not been possible to identify any inventive or unexpected technical effect related to this feature.

(v) the grinding of step (c) of Claim 1 can be replaced with a straightforward breaking up process.

- The method described in D1 does not actually appear to mention this option. However, this feature is merely an implementation option mentioned in Claim 1 and does not cover all of the scope of the subject matter claimed therein.

On the other hand, grinding similar to that of step (c) is described in D1.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

It follows that Claim 1 is not considered to involve an inventive step.

Comment: The Examination Division would be prepared to acknowledge an inventive step were step (c) of the claimed method restricted to a straightforward breaking up process.

2. **Dependent Claims 2 to 11** do not appear to contain any additional features which, in combination with the subject matter of Claim 1 on which they are dependent, might involve an inventive step.

The same is true of product **Claims 12 to 15**.

In particular:

Claim 3: Bi_2O_3 and V_2O_5 are described in D1 (page 4, Claim 4) and D2 (column 3, line 50).

Claim 5: cf. D1, page 4, lines 25-27.

Claim 6: cf. D2, column 3, lines 57-61.

Claim 7: cf. D1, page 4, Claim 4.

Furthermore, the advantage and technical effect involved in carrying out calcining in 2 steps, as described in **Claim 4**, has not been demonstrated anywhere in the present application.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The term "A compound" in **Claim 1** is vague and ambiguous and casts doubt on the nature of the A precursor that can be used in accordance with the invention. It follows that the subject matter of said claim has not been defined clearly (PCT Article 6).

Indeed, the term "A compound" is very general and is not considered to be equivalent to "A precursor".

Furthermore, in the present application, only Sr carbonate (for the case where A = Sr) is used, which is not representative of the whole range of precursors claimed.

What is more, on page 11 of the present application, it is specified that SrCO_3 is the A compound of the invention.

Even although it is indeed reasonable to consider that the precursors based on Ba, Sr and Ca have a similar chemical behaviour, the effectiveness of the method should also be demonstrated for Pb.

2. The term "AO" used in **Claim 1** to define the n ratio is vague and ambiguous and casts doubt on the nature of said compound, AO. It follows that the subject matter of said claim has not been defined clearly (PCT Article 6).

Indeed, said ratio is the ratio of iron oxide to an

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

A oxide, which has not been previously mentioned and is obviously not included in the A precursors.

Moreover, the expression $\text{Fe} / 2\text{A}$ is indeed equivalent but cannot be inserted into the claim because that would extend the range of the n ratio of the A oxide originally claimed to cover any compound containing A.

3. The expression "*ferrite material [...] having the following properties: - a yield of conversion into crystallised M-type ferrite of more than 95%*" has been construed as referring to the yield of the conversion reaction converting the raw materials into crystallised M-type ferrite (in accordance with page 5, lines 8-12).

4. **Claim 6** should be redrafted as an independent claim because one of the essential features of the method (the grinding of step (a)) has been replaced.

What is more, the current wording of Claim 6 is not clear regarding what exactly has been amended. Indeed, it is not known what becomes of the other technical features described in parts (2) and (3) of Claim 1, in particular, the final particle size of the mixture and the addition of the ACM.

It is not clear whether these features have been removed or whether they are still valid.

For this reason, Claim 6 should be redrafted as an independent claim including all of the steps of the

THIS PAGE BLANK (USPTO)

VIII. Certain observations on the international application

method so as to remove all doubt.

5. **Claim 11** describes a method, which is dependent on the method described in Claim 1, for forming $A_{1-x}B_xC_xFe_{12-x}O_{19}$ ferrites.

Said claim should likewise be drafted as an independent claim.

Indeed, Claim 1 does not specify that there is optionally a substitution making it possible to arrive at a formula such as $A_{1-x}B_xC_xFe_{12-x}O_{19}$. It follows that Claim 11 cannot be dependent on Claim 1, which is explicitly limited to $AFe_{12}O_{19}$ compounds.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT


REC'D 21 SEP 2001

WIPO PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRELIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

15

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR 3318P1/DP/FM	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/FR00/01880	Date du dépôt international (jour/mois/année) 03/07/2000	Date de priorité (jour/mois/année) 05/07/1999
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C01G49/00		
Déposant UGIMAG S.A.		
<p>1. Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 10 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p><input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT).</p> <p>Ces annexes comprennent feuilles.</p>		
<p>3. Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants:</p> <ul style="list-style-type: none">I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapportII <input type="checkbox"/> PrioritéIII <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielleIV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'inventionV <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclarationVI <input type="checkbox"/> Certains documents citésVII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationaleVIII <input checked="" type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale		
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 27/12/2000	Date d'achèvement du présent rapport 19.09.2001	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international:  Office européen des brevets D-80298 Munich Tél. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Fonctionnaire autorisé Zimpfer, E N° de téléphone +49 89 2399 7881	



THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

Demande internationale n° PCT/FR00/01880

I. Base du rapport

1. En ce qui concerne les **éléments** de la demande internationale (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport puisqu'elles ne contiennent pas de modifications (règles 70.16 et 70.17)*):

Description, pages:

1-16 version initiale

Revendications, N°:

1-15 version initiale

2. En ce qui concerne la **langue**, tous les éléments indiqués ci-dessus étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue dans laquelle la demande internationale a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.

Ces éléments étaient à la disposition de l'administration ou lui ont été remis dans la langue suivante: , qui est :

- ☐ la langue d'une traduction remise aux fins de la recherche internationale (selon la règle 23.1(b)).
- ☐ la langue de publication de la demande internationale (selon la règle 48.3(b)).
- ☐ la langue de la traduction remise aux fins de l'examen préliminaire internationale (selon la règle 55.2 ou 55.3).

3. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acide aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), l'examen préliminaire internationale a été effectué sur la base du listage des séquences :

- ☐ contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.
- ☐ déposé avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.
- ☐ remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.
- ☐ La déclaration, selon laquelle le listage des séquences par écrit et fourni ultérieurement ne va pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.
- ☐ La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences Présenté par écrit, a été fournie.

4. Les modifications ont entraîné l'annulation :

- ☐ de la description, pages :
- ☐ des revendications, n°s :
- ☐ des dessins, feuilles :

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**RAPPORT D'EXAMEN
PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL**

Demande internationale n° PCT/FR00/01880

5. ☒ Le présent rapport a été formulé abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué ci-après (règle 70.2(c)) :

(Toute feuille de remplacement comportant des modifications de cette nature doit être indiquée au point 1 et annexée au présent rapport)
voir feuille séparée

6. Observations complémentaires, le cas échéant :
voir feuille séparée

V. Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration

Nouveauté	Oui : Revendications 1-15
	Non : Revendications
Activité inventive	Oui : Revendications
	Non : Revendications 1-15
Possibilité d'application industrielle	Oui : Revendications 1-15
	Non : Revendications

2. Citations et explications
voir feuille séparée

VIII. Observations relatives à la demande internationale

Les observations suivantes sont faites au sujet de la clarté des revendications, de la description et des dessins et de la question de savoir si les revendications se fondent entièrement sur la description :
voir feuille séparée

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Concernant le point I

Base du rapport

Les modifications déposées auprès du bureau international conformément à l'article 19(1) PCT conduisent à étendre l'objet de la demande au-delà du contenu de la demande telle qu'elle a été déposée. Elles vont par conséquent à l'encontre des dispositions de l'article 19(2) PCT. Les modifications concernées sont les suivantes :

1. Dans la **revendication 1** a été ajouté que les éléments A et Fe pouvaient être partiellement remplacés par des éléments de substitution B et C de manière à former un ferrite de formule $A_{1-x}B_xC_xFe_{12-x}O_{19}$.
Cependant aucune limite n'a été donnée au paramètre x de la formule. Cela entraîne d'une part un problème de clarté, et d'autre part, cela élargit le domaine possible de cette formule, par rapport à la revendication 11 de la version initiale, où x était limité par l'intervalle 0,05 - 0,45.
Ainsi, cet ajout n'est pas acceptable.
2. Dans la **revendication 1**, la propriété concernant le rendement de transformation en ferrite M cristallisé, considéré comme manquant de clarté, a été supprimée.
Cependant, en interprétant cette caractéristique à la lumière de la description (cf. p5 l8-12), la signification la plus logique semble être que le rendement du procédé de transformation des matières premières en ferrite de type M doit être d'au moins 95%.
Ainsi, la suppression de cette caractéristique étend l'objet de la demande à des procédés de transformation ayant des rendements inférieurs.
Cette modification n'est par conséquent pas acceptable.
3. Une nouvelle **revendication indépendante 2** a été déposée, visant à lever l'objection de clarté de la revendication 6 initiale.
Cependant, pour les mêmes raisons que mentionnées précédemment, et concernant la revendication 1, cette nouvelle revendication ne peut être acceptée telle qu'elle est formulée.
4. Les **nouvelles revendications dépendantes 3 à 11**, ainsi que **12 à 15**, ne peuvent pas non plus être acceptées, car elles sont dépendantes des revendications 1 et 2, ou se basent sur l'utilisation de la ferrite revendiquée dans les revendications 1 et 2.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

5. Ainsi, le nouveau jeu de revendications proposé par le demandeur n'est pas accepté, car il va à l'encontre des dispositions de l'article 19(2) PCT.

Les pièces suivantes de la demande **servent donc de fondement à l'examen**:

Description, pages:

1-16 version initiale

Revendications, N°:

1-15 version initiale

Concernant le point V

Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Nouveauté :

Etant donné qu'aucun des documents cités dans le rapport de recherche ne décrit toutes les caractéristiques des revendications indépendantes 1, 12, 13, 14 et 15, celles-ci, ainsi que les revendications dépendantes 2 à 11, sont considérées comme étant nouvelles.

2. Activité inventive :

2.1 La revendication 1 décrit un procédé de fabrication de poudres d'hexaferrites de type M, de formule $AFe_{12}O_{19}$ où A désigne un métal choisi parmi Ba, Sr, Ca, Pb, ou leur mélange dans lequel :

- a) on approvisionne un oxyde de fer Fe_2O_3 et un composé de A, typiquement sous forme de poudres, et on fait un mélange dudit oxyde de fer et dudit composé de A, avec un rapport molaire $n = Fe_2O_3/AO$
- b) on met en forme ledit mélange sous forme d'agglomérats de forme et de taille adaptées à la phase de calcination, et on les calcine dans un four, typiquement entre 1100°C et 1300°C, de manière à former le ferrite de type M
- c) on broie lesdits agglomérats calcinés pour obtenir une poudre fine de ferrite,

THIS PAGE BLANK (USPTO)

caractérisé en ce que,

- à l'étape a) antérieure à ladite calcination :

- 1) on forme ledit mélange avec un rapport n compris entre 5,7 et 6,1,
- 2) simultanément à la formation dudit mélange ou postérieurement à celle-ci, on broie ledit mélange, de manière à avoir à la fois un mélange présentant un degré d'homogénéité au moins égal à un seuil prédéterminé, et une taille particulaire moyenne de valeur prédéterminée comprise entre 0,25 et 1 μm ,
- 3) on introduit dans ledit mélange, avant ou pendant ledit broyage un agent contrôleur de la microstructure ou ACM en abrégé.

- à l'étape b), les conditions de calcination ainsi que la nature et la teneur en ACM sont choisies pour obtenir, à l'issue de la phase de calcination, un matériau ferrite sous forme d'un biscuit poreux présentant simultanément les propriétés suivantes :

- * un rendement de transformation en ferrite M cristallisé supérieur à 95%,
- * une densité apparente inférieure à 3,5, et, de préférence inférieure à 3, ou une porosité supérieure à 30% et de préférence supérieure à 40%,
- * une faible énergie de cohésion aux joints de grains entre particules primaires conduisant à une friabilité élevée, de manière à pouvoir remplacer, le broyage de l'étape c) par une simple désagglomération dudit biscuit.

Le problème technique que se propose de résoudre la présente invention peut être considéré comme étant une amélioration des performances du procédé de fabrication, visant essentiellement à modifier avantageusement les phases de broyage afin que celles-ci soient plus courtes et plus économiques.

Le **document D1**, considéré comme l'état de la technique le plus proche, décrit un procédé de fabrication de poudres d'hexaferrites de type M, de formule $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ où A désigne plus particulièrement Ba ou Sr (cf. p2 l6-10), et dans lequel :

- a) approvisionnement d'un oxyde de fer Fe_2O_3 et d'un composé de A, typiquement SrCO_3 , dont on fait un mélange avec un rapport molaire $n = \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{AO}$ (cf. p3 schéma). La valeur de n étant comprise entre 5,4 et 5,8. (cf. p2 l64-65)
- b) simultanément à la formation du mélange, broyage de celui-ci. (cf. p3 schéma, p4 revendication 1)
- c) ajout d'additifs tels que ZrO_2 (considéré comme un ACM : cf. présente demande, revendication 5) pendant l'étape de mélange / broyage. (cf. D1 p4

THIS PAGE BLANK (USPTO)

- revendication 1)
- d) calcination le mélange dans un four à 1300°C, de manière à former le ferrite de type M. (cf. p4 l20-25)
- e) broyage fin des agglomérats calcinés pour obtenir une poudre fine de ferrite. (cf. p4 revendication 1)

L'objet de la revendication 1 de la présente invention résout le problème technique, et se distingue de l'invention décrite dans le document D1, par la précision de certaines caractéristiques du biscuit poreux obtenu après calcination, dont le rendement de transformation, la densité apparente et l'énergie de cohésion.

Ces caractéristiques ne sont pas données dans le document D1. Cependant, le procédé étant quasiment identique, les résultats obtenus doivent être comparables.

La présente demande enseigne la combinaison de moyens qui suit :

i) le rapport molaire des matières premières doit se trouver aussi prêt que possible de la valeur $n=6$ (stoechiométrie). Le domaine revendiqué est 5,7 - 6,1.

- D1 décrit un exemple présentant un rapport $n=5,8$, se situant dans le domaine revendiqué. (cf. p4 l20)

ii) le mélange doit être broyé très finement (0,25 - 1 μm) pour former un mélange très homogène.

- la valeur de granulométrie de 0,5 μm est explicitement mentionnée dans D1, étant l'une de limites de l'intervalle revendiqué pour la taille des particules. (cf. p4 l42)

Cette valeur se situe également dans le domaine revendiqué dans la présente demande.

iii) il faut introduire pendant le broyage un agent contrôleur de la microstructure.

- Le procédé décrit dans D1 mentionne l'utilisation de d'additifs comme ZrO_2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(cf. p3 l64-67) dans le but de contrôler la microstructure. Il s'agit donc de l'utilisation d'un composé de même nature et dans le même but.

iv) le procédé prévoit la formation d'agrégats avant l'étape de calcination.

- Le procédé décrit dans D1 ne semble effectivement pas faire appel à la formation d'agrégats.

Cependant, aucun effet technique inventif ou surprenant, lié à cette caractéristique, n'a put être identifié.

v) le broyage de l'étape c) de la revendication 1 peut être remplacé par une simple désagglomération.

- Le procédé décrit dans D1 ne semble effectivement pas évoquer cette possibilité, cependant cette caractéristique n'est qu'une possibilité de mise en oeuvre évoqué dans la revendication 1, mais ne couvre pas toute l'étendue de ce qui a été revendiqué dans celle-ci.

Un broyage comparable à celui de l'étape c) est en revanche décrit dans D1.

Ainsi, la revendication 1 est considérée comme ne présentant pas d'activité inventive.

Remarque : la division d'examine serait prête à accepter l'activité inventive si l'étape c) du procédé revendiqué se limitait à une simple désagglomération.

2.2 Les revendications dépendantes 2 à 11 ne semblent pas contenir de caractéristique supplémentaire qui, en combinaison avec l'objet de la revendication 1 dont elles dépendent, impliquerait une activité inventive.

Il en est de même avec les **revendications** de produits **12 à 15**.

En particulier :

Revendication 3 : Bi_2O_3 et V_2O_5 décrit dans D1 (p4 rev. 4) et (D2 col3 l50)

Revendication 5 : cf. D1 p4 l25-27.

Revendication 6 : cf. D2 col3 l57-61

Revendication 7 : cf. D1 p4 rev.4

De plus, il n'a été démontré à aucune moment dans la présente demande, l'intérêt et l'effet technique de faire une calcination en 2 étapes comme décrit dans la

THIS PAGE BLANK (USPTO)

revendication 4.

Concernant le point VIII

Observations relatives à la demande internationale

1. Le terme "composé de A" utilisé dans la **revendication 1** est vague et équivoque, et laisse un doute quant à la nature du précurseur de A utilisable selon l'invention. L'objet de ladite revendication n'est donc pas clairement défini (article 6 PCT).

En effet, le terme "composé de A" est très général, et n'est pas considéré comme étant équivalent à "précurseur de A".

D'autre part, dans la présente demande seul le carbonate de Sr (pour le cas où $A = \text{Sr}$) est utilisé, et n'est pas représentatif de tout le domaine de précurseurs revendiqué.

En outre, il est précisé à la page 11 de la présente demande que le SrCO_3 est le composé de A de l'invention.

Même s'il est effectivement raisonnable de considérer que les précurseurs à base de Ba, Sr et Ca ont un comportement chimique semblable, il conviendrait de démontrer l'efficacité du procédé également pour Pb.

2. Le terme "AO" utilisé dans la **revendication 1** pour définir le rapport n, est vague et équivoque, et laisse un doute quant à la nature de ce composé AO. L'objet de ladite revendication n'est donc pas clairement défini (article 6 PCT).

En effet, ce rapport est celui entre l'oxyde de fer et un oxyde de A qui n'a jamais été mentionné auparavant, et ne fait visiblement pas partie des précurseurs de A.

D'autre part, l'expression $\text{Fe} / 2A$ est effectivement équivalente mais ne peut être introduite dans la revendication, car cela élargirait le domaine du rapport n de l'oxyde de A initialement revendiqué, à tout composé contenant A.

3. L'expression "*matériau ferrite [...] présentant les propriétés suivantes : - un rendement de transformation en ferrite M cristallisé supérieur à 95%*" a été

THIS PAGE BLANK (USPTO)

interprétée comme étant le rendement de la réaction de transformation des matières premières en ferrite de type M cristallisé. (d'après p5 l8-12)

4. La **revendication 6** devrait être reformulée en revendication indépendante, car l'une des caractéristiques essentielles du procédé (le broyage de l'étape a) à été remplacée.

De plus, la formulation actuelle de la revendication 6 n'est pas claire quand à ce qui a été modifié exactement. En effet, on ne sait pas ce qu'il advient des autres caractéristiques techniques décrites dans les parties 2) et 3) de la revendication 1, en particulier la taille particulaire finale du mélange, l'introduction de l'ACM.

Ces caractéristiques sont-elles supprimées, ou restent-elle valables ?

C'est pourquoi, il conviendrait de reformuler la revendication 6 en revendication indépendante, reprenant toutes les étapes du procédé, afin de lever tout doute.

5. La **revendication 11** décrit un procédé, dépendant de celui décrit dans la revendication 1, pour former des ferrites de type $A_{1-x}B_xC_xFe_{12-x}O_{19}$.

Cette revendication devrait être également reformulée en revendication indépendante.

En effet, dans la revendication 1, il n'est pas dit qu'il peut y avoir une quelconque substitution permettant d'arriver à une formule du type $A_{1-x}B_xC_xFe_{12-x}O_{19}$. Ainsi la revendication 11 ne peut pas dépendre de la revendication 1, qui est explicitement limitée à des composés du type $AFe_{12}O_{19}$.

THIS PAGE BLANK (user to)

PCT

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

(article 18 et règles 43 et 44 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire BR 3318P1/DP/FM	POUR SUITE A DONNER voir la notification de transmission du rapport de recherche internationale (formulaire PCT/ISA/220) et, le cas échéant, le point 5 ci-après	
Demande internationale n° PCT/FR 00/ 01880	Date du dépôt international (jour/mois/année) 03/07/2000	(Date de priorité (la plus ancienne) (jour/mois/année) 05/07/1999
Déposant UGIMAG S.A.		

Le présent rapport de recherche internationale, établi par l'administration chargée de la recherche internationale, est transmis au déposant conformément à l'article 18. Une copie en est transmise au Bureau international.

Ce rapport de recherche internationale comprend 2 feuilles.



Il est aussi accompagné d'une copie de chaque document relatif à l'état de la technique qui y est cité.

1. Base du rapport

- a. En ce qui concerne la **langue**, la recherche internationale a été effectuée sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous le même point.



la recherche internationale a été effectuée sur la base d'une traduction de la demande internationale remise à l'administration.

- b. En ce qui concerne les **séquences de nucléotides ou d'acides aminés** divulguées dans la demande internationale (le cas échéant), la recherche internationale a été effectuée sur la base du listage des séquences :



contenu dans la demande internationale, sous forme écrite.



déposée avec la demande internationale, sous forme déchiffrable par ordinateur.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme écrite.



remis ultérieurement à l'administration, sous forme déchiffrable par ordinateur.



La déclaration, selon laquelle le listage des séquences présenté par écrit et fourni ultérieurement ne vas pas au-delà de la divulgation faite dans la demande telle que déposée, a été fournie.



La déclaration, selon laquelle les informations enregistrées sous forme déchiffrable par ordinateur sont identiques à celles du listage des séquences présenté par écrit, a été fournie.

2. ☐ Il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (voir le cadre I).

3. ☐ Il y a absence d'unité de l'invention (voir le cadre II).

4. En ce qui concerne le titre,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant.



Le texte a été établi par l'administration et a la teneur suivante:

5. En ce qui concerne l'abrégé,

le texte est approuvé tel qu'il a été remis par le déposant



le texte (reproduit dans le cadre III) a été établi par l'administration conformément à la règle 38.2b). Le déposant peut présenter des observations à l'administration dans un délai d'un mois à compter de la date d'expédition du présent rapport de recherche internationale.

6. La figure des dessins à publier avec l'abrégé est la Figure n°

suggérée par le déposant.



parce que le déposant n'a pas suggéré de figure.



parce que cette figure caractérise mieux l'invention.



Aucune des figures n'est à publier.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00/01880

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C01G49/00 H01F1/11 G11B5/706 H01F1/36 H01F1/34
C04B35/26

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01G H01F G11B C04B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-------------	--	-------------------------------

A	DE 43 30 197 A (WELTE MAHLTECHNIK GMBH) 9 mars 1995 (1995-03-09) le document en entier ---	1, 3, 5, 7-10, 14
A	US 3 766 642 A (SCHLAUDT C ET AL) 23 octobre 1973 (1973-10-23) le document en entier -----	1

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 octobre 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/10/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

LIBBERECHT, E

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01880

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4330197	A	09-03-1995	NONE	
US 3766642	A	23-10-1973	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: Application No
PCT/FR 00/01880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01G49/00 H01F1/11 G11B5/706 H01F1/36 H01F1/34
C04B35/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G H01F G11B C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 30 197 A (WELTE MAHLTECHNIK GMBH) 9 March 1995 (1995-03-09) the whole document ---	1,3,5, 7-10,14
A	US 3 766 642 A (SCHLAUDT C ET AL) 23 October 1973 (1973-10-23) the whole document -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2000

Date of mailing of the international search report

31/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01880

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4330197	A	09-03-1995	NONE	
US 3766642	A	23-10-1973	NONE	

THIS PAGE BLANK (USPTO)

1

PROCEDE DE FABRICATION DE POUDRES OU BISCUITS
D'HEXAFERRITES DE TYPE M

DOMAINE DE L'INVENTION

5

L'invention concerne le domaine des poudres ou biscuits d'hexaferrites de type M, c'est-à-dire constitués de particules de magnétoplumbite de formule générale $AFe_{12}O_{19}$ où A désigne typiquement Ba, Sr, Ca, Pb, l'élément A et/ou Fe pouvant être partiellement substitués par d'autres éléments chimiques.

10 Ces poudres servent à fabriquer des aimants en céramique par compression avec orientation des particules sous champ magnétique, puis frittage de particules orientées et comprimées.

Ces poudres peuvent aussi servir à la fabrication de supports d'enregistrement magnétiques.

15

ETAT DE LA TECHNIQUE

Le procédé habituel de fabrication de poudres de particules de ferrite est le suivant :

- 20 - on approvisionne les matières premières sous forme de poudres, typiquement l'oxyde de fer Fe_2O_3 et le carbonate de strontium $SrCO_3$ dans le cas où A est égal à Sr,
- on mélange les poudres avec un excès de Sr par rapport à la formule du ferrite, avec typiquement un rapport molaire Fe_2O_3 / SrO voisin de 5,5 au lieu de 6, rapport qui correspond à la formule de la phase M ($Sr Fe_{12} O_{19}$), et éventuellement après avoir
- 25 incorporé des additifs,
- on met en forme le mélange de poudre typiquement par granulation, ou compression de poudre,
- on forme le ferrite type M par calcination des granulés de poudre dans un four vers $1200^{\circ}C$, et après refroidissement, on obtient des granulés de ferrite ayant typiquement
- 30 une densité apparente d_a d'au moins 4, soit une porosité typiquement inférieure de 20% à celle d'un ferrite M de Sr de densité d_x égale à 5.11.

- on broie les granulés calcinés en plusieurs étapes, avec un premier broyage grossier suivi d'un ou plusieurs broyages fins, comprenant une classification par taille particulière, la poudre finale de ferrite obtenue devant être exempte d'agréats grossiers constitués de particules primaires (particules élémentaires) même fines.

- 5 A noter que dans ce procédé, on utilise un excès de Sr qui conduit à la formation d'une seconde phase liquide, ce qui facilite la réaction de calcination et rend le procédé moins difficile à mettre en œuvre. Mais dans ce cas, il faut aussi ajouter généralement de la silice pour limiter la croissance cristalline.

10 Ultérieurement, dans le cas de la fabrication d'aimants, la poudre fine obtenue est mise en forme, à la forme de l'aimant final, après mise en dispersion, avec orientation des particules primaires sous champ magnétique et compression.

Le produit comprimé est ensuite séché, fritté et éventuellement usiné aux dimensions.

15 PROBLEMES POSES

Les performances finales ou propriétés magnétiques finales obtenues, typiquement la rémanence Br ou le champ coercitif HcJ, dépendent notamment directement de la morphologie des particules de ferrite, la rémanence Br dépendant notamment de la
20 possibilité pour les particules primaires de s'orienter parallèlement, et le champ coercitif HcJ dépendant notamment de la taille et de la forme des particules.

Ainsi, la présence d'agréats formé de particules primaires orientées aléatoirement est donc fortement néfaste à l'obtention de propriétés magnétiques élevées, les agrégats étant polycristallins et formés de particules orientées de façon incohérente.

25

La phase de broyage du procédé de l'état de la technique est donc une étape importante du procédé à la fois par sa durée, par son coût, y compris en investissements, et par ses conséquences sur les propriétés finales des aimants.

Les principaux problèmes associés à ce broyage sont les suivants :

- 30 - d'une part, comme les ferrites calcinés sont difficiles à broyer, on observe une usure importante du matériel de broyage et aussi une pollution du ferrite par des éléments

étrangers issus des média de broyage, ce qui a des effets négatifs sur les propriétés magnétiques,

- d'autre part, comme les particules élémentaires sont très difficiles à séparer, l'étape de broyage final est très longue – ce qui a pour conséquence une proportion de fines élevées (particules de taille particulaire inférieure à $0,3\ \mu\text{m}$), aux effets négatifs, tant en ce qui concerne la mise en forme de la poudre de ferrite pour former des aimants, que la possibilité d'aligner sous champ magnétique ces particules de faibles dimensions, ou encore la possibilité de réagglomération des fines, la plus grande sensibilité à la recristallisation lors du frittage, etc...

Les conséquences en sont une diminution des propriétés magnétiques finales, des valeurs de B_r et H_{cJ} et/ou de l'allure carrée de la courbe de démagnétisation.

En outre, compte tenu de la difficulté de broyage du ferrite, il n'est plus possible à ce stade de modifier la taille et/ou la forme des particules élémentaires au cours de cette phase de broyage.

La demanderesse a donc recherché une voie pour rendre à la fois plus économique et plus performant le procédé de fabrication habituellement utilisé, tout en restant proche de la technologie actuelle.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Selon l'invention, le procédé de fabrication de poudres ou biscuits d'hexaferrites de type M, de formule $A\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, A et Fe pouvant être partiellement substitués, où A désigne un métal choisi parmi Ba, Sr, Ca, Pb, ou leur mélange dans lequel :

a) on approvisionne un oxyde de fer Fe_2O_3 et un composé de A, typiquement sous forme de poudres, et on fait un mélange dudit oxyde de fer et dudit composé de A, avec un rapport molaire $n = \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{AO}$,

b) on met en forme ledit mélange sous forme d'agglomérats de forme et de taille adaptées à la phase de calcination, et on les calcine dans un four, typiquement entre

1100°C et 1300°C, de manière à former le ferrite de type M,

c) on broie lesdits agglomérats calcinés pour obtenir une poudre fine de ferrite, est caractérisé en ce que,

- à l'étape a) antérieure à ladite calcination :

1) on forme ledit mélange avec un rapport n compris entre 5,7 et 6,1,

2) simultanément à la formation dudit mélange ou postérieurement à celle-ci, on broie ledit mélange, de manière à avoir à la fois un mélange présentant un degré d'homogénéité au moins égal à un seuil prédéterminé, et une taille particulaire moyenne
5 de valeur prédéterminée comprise entre 0,25 et 1 μm ,

3) on introduit dans ledit mélange, avant ou pendant ledit broyage un agent contrôleur de la microstructure ou ACM en abrégé,

- à l'étape b), les conditions de calcination ainsi que la nature et la teneur en ACM sont
10 choisies pour obtenir, à l'issue de la phase de calcination, un matériau ferrite sous forme d'un biscuit poreux présentant simultanément les propriétés suivantes :

* un rendement de transformation en ferrite M cristallisé supérieur à 95%,

* une densité apparente d_a inférieure à 3,5 , et, de préférence inférieure à 3, ou une porosité supérieure à 30% et de préférence supérieure à 40%,

15 * une faible énergie de cohésion aux joints de grains entre particules primaires conduisant à une friabilité élevée, de manière à pouvoir remplacer, le broyage de l'étape c) par une simple désagglomération dudit biscuit.

L'invention se définit donc comme une combinaison de moyens essentiels.

20 Un premier moyen essentiel est un choix du rapport n très supérieur à la valeur (5,5) utilisée habituellement. Une valeur de n aussi basse est utilisée pour que se forme une 2^{ème} phase liquide avec le Sr en excès (dans le cas d'un ferrite Sr), cette formation de 2^{ème} phase liquide facilitant la réaction totale de formation du ferrite et sa cristallisation favorable à une bonne anisotropie, ce qui rend le procédé relativement facile à mettre en
25 œuvre à l'échelle industrielle. Mais, en contrepartie, cette 2^{ème} phase liquide a tendance à souder les particules primaires entre elles et à rendre difficile et long leur broyage ultérieur.

Le risque associé à une valeur de n supérieure à la valeur habituelle étant une réaction incomplète et une mauvaise cristallisation du ferrite.

30 Les moyens de l'invention permettent justement d'obtenir à la fois un rapport n proche de la stoechiométrie ($n=6$), c'est-à-dire de réduire au minimum la présence d'une 2^{ème} phase liquide, tout en obtenant à la fois un rendement de la transformation en ferrite

élevé et une cristallisation suffisante pour avoir une anisotropie élevée pour les particules de ferrite obtenues.

Un second moyen est constitué par la formation d'un mélange de Fe_2O_3 et du composé de A avec un degré d'homogénéité prédéterminé et élevé, mélange le plus souvent associé au troisième moyen de broyage. En pratique, on effectue plusieurs
5 prélèvements, typiquement 3, du mélange, généralement en cours de broyage, et l'on calcine ces prélèvements dans des conditions de laboratoire standard.

Un mélange est considéré comme satisfaisant quand on obtient un rendement en ferrite cristallisé déterminé dans ces conditions standards. Par exemple, il peut être établi par
10 des essais qu'un échantillon conduisant à un rendement d'au moins 80% en ferrite cristallisé avec une calcination à 1125°C pendant 30 min, conduira à un rendement d'au moins 95% dans les conditions industrielles de calcination.

Le plus souvent, et surtout lorsque l'on souhaite obtenir un oxyde ferrique de faible taille particulaire (à $0,6\ \mu\text{m}$ ou moins), le critère d'homogénéité selon l'invention est
15 satisfait, durant le broyage, plus rapidement que celui relatif à la taille particulaire.

Un troisième moyen est constitué par le broyage dudit mélange pour que la taille particulaire moyenne des particules primaires aient une valeur prédéterminée, comprise entre $0,25\ \mu\text{m}$ et $1\ \mu\text{m}$.

Il va de soi que, selon les grades, plus ou moins fins, des matières premières de départ,
20 le travail de broyage sera plus ou moins long. Il peut être avantageux d'approvisionner un oxyde ferrique submicronique et de le broyer selon l'invention pour diminuer sa taille particulaire moyenne de quelques dixièmes de μm et atteindre ainsi la taille particulaire moyenne souhaitée.

Il importe en particulier que l'on obtienne en fin de broyage une distribution de taille
25 particulaire qui soit unimodale et centrée sur la taille moyenne des particules primaires, et non bi-modale avec une population de particules primaires, et une autre population d'agrégats de particules primaires d'une taille typiquement de 5 à 10 fois supérieure à celle des particules primaires.

Ainsi le broyage tend à la fois à diminuer la taille des particules primaires jusqu'au
30 niveau souhaité, et aussi à supprimer les agrégats de particules primaires.

Il importe qu'en fin de broyage, les deux critères, celui relatif au degré d'homogénéité de Fe_2O_3 et du composé de A, et celui relatif à la taille des particules de Fe_2O_3 et de composé de A, soient satisfaits.

Un quatrième moyen est constitué par l'introduction dans ledit mélange, avant ou pendant ledit broyage, d'un agent contrôleur de la microstructure ou ACM en abrégé.

Cet agent peut s'incorporer au réseau cristallin de ferrite durant la calcination, puis précipiter aux joints de grains, ce qui favorise la friabilité selon les observations de la demanderesse. Il peut se présenter aussi sous forme dispersée à la surface des particules ou cristaux de ferrite et ainsi s'opposer à la densification des particules de ferrite durant la calcination.

Ceci est donc aussi un moyen important pour obtenir un produit calciné sous forme de biscuit friable, puisqu'il peut diminuer la cohésion des particules aux joints de grains et/ou s'opposer à la densification durant la calcination. Les essais ont montré qu'effectivement, il était possible d'agir pour limiter le frittage des particules primaires de ferrite entre elles lors de la calcination, et ainsi pour diminuer les forces de cohésion des agglomérats de particules primaires.

Comme cela sera précisé ensuite, les conditions de calcination du mélange broyé ne sont pas quelconques et elles peuvent aussi être choisies avantageusement pour permettre la réalisation des buts de l'invention.

Seule la combinaison de tous ces moyens permet de résoudre le problème posé et d'atteindre les objectifs de l'invention, à savoir essentiellement d'une part une diminution des coûts de production et d'investissement, notamment par la diminution des moyens et temps de broyage, d'autre part une amélioration des propriétés magnétiques par la possibilité nouvelle d'obtenir une poudre de ferrite plus homogène avec moins d'aggrégats de particules primaires, et enfin la possibilité de piloter plus finement le procédé de fabrication en intervenant sur la granulométrie des matières premières directement en amont de l'étape de calcination, et non en aval comme dans la méthode classique.

En outre, il est à noter que la forte diminution des temps et moyens de broyage ou désagglomération après calcination permet de diminuer fortement, dans les poudres de ferrite, la teneur en Fe^{2+} résultant du broyage avec des billes de fer ou d'acier selon le procédé traditionnel.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

5 Selon l'invention, on peut incorporer comme ACM audit mélange un additif permettant le transport de Fe^{3+} en phase gazeuse, durant la phase de calcination, typiquement FeCl_3 , typiquement à une teneur comprise entre 0,1 et 0,5 % en poids du mélange. Cet additif est un ACM qui agit sur la densification. Selon une hypothèse de la demanderesse, cet additif tendrait à rendre inactifs les sites les plus actifs (bords aigus)
10 et ainsi à s'opposer à la densification du matériau ferrite obtenu lors de la calcination.

La demanderesse a également trouvé avantageux, pour obtenir après calcination un biscuit friable, d'incorporer comme ACM audit mélange, typiquement à une teneur comprise entre 0,1 et 0,5% en poids du mélange, un oxyde volatil susceptible de se
15 substituer à Fe_2O_3 ou à A, durant ladite calcination, typiquement Bi_2O_3 ou V_2O_5 , ou tout autre oxyde volatil, l'incorporation dudit oxyde volatil étant compensée, en cas d'excès de charge, par une autre addition d'un métal bivalent se substituant au Fe^{3+} pour assurer l'équilibre des valences.

20 Selon l'invention, on peut calciner ledit mélange en deux étapes :
- à une température T_1 supérieure à 1225°C pendant moins de 5 min,
- puis à une température T_2 inférieure à 1150°C pendant au moins 30 min.
Comme observé par la demanderesse, une calcination pendant une durée courte est favorable pour avoir un biscuit friable mais cela exige un mélange " parfait " à l'échelle
25 de chaque granulé afin de limiter le risque d'avoir une réaction incomplète ou des particules d'hexaferrite insuffisamment cristallisées, de sorte que l'anisotropie du cristal ne serait pas suffisamment développée.

Selon une hypothèse émise par la demanderesse, avec un étape de calcination en deux temps selon l'invention, le 2^{ème} phase liquide éventuellement présente en faible quantité,
30 se formerait au-dessus de la température T_1 et se répandrait sur les particules de Fe_2O_3 , en un temps très court, puis, à plus basse T_2 , la 2^{ème} phase liquide s'étant solidifiée, la

réaction ainsi que la cristallisation pourrait se poursuivre sans modification de la taille particulière, ni renforcement des joints de grains.

Mais on peut aussi opérer en une seule étape, à une température allant de 1200° C à 1300°, et de préférence à une température allant de 1220 à 1250°C, pendant un temps
5 pouvant aller de 30 à 90 min.

Selon l'invention, ledit broyage peut être constitué d'un broyage à sec ou comprendre un broyage en phase humide, le broyage à sec ou humide étant réalisé en présence d'éléments de broyage métallique ou céramique, typiquement des barres ou des billes
10 chargées ou constituées de ZrO_2 ou carbure de tungstène WC, les faibles teneurs de Zr ou W, typiquement de 0,05 à 0,5% en poids dudit mélange, transférées par usure et frottement desdites barres ou billes audit mélange, ou ajoutées audit mélange, agissant, sous forme finement dispersée, comme agent de ACM.

15 C'est là un effet surprenant observé par la demanderesse : il semblerait que le Zr ou le tungstène W contrecarre le transport de matière d'un grain à un autre, et diminue donc les risques de frittage. La présence d'un ACM permet aussi de s'affranchir d'un écart de composition par rapport à la stoechiométrie, et rend le procédé plus robuste en tolérant un peu de 2^{ème} phase liquide lorsque le rapport n est compris par exemple entre 5,8 et 6.
20 Typiquement, un premier broyage à sec est suivi d'un broyage dans un broyeur à billes, puis, après élimination partielle de l'eau, typiquement par filtration, on met en forme les de gâteaux de filtration pour passage au four de calcination.

Selon une autre modalité de l'invention, on peut approvisionner un oxyde de fer Fe_2O_3
25 ayant une taille particulière moyenne comprise entre 0,25 et 1 μm et dans ce cas, ledit broyage de l'étape 2) est supprimé ou remplacé par un mélange à sec ou une dispersion en phase humide.

En effet, en ce qui concerne la question de la taille particulière, l'important est la distribution finale du mélange avant calcination et la disparition des agrégats de
30 particules, quel que soit le moyen utilisé pour l'obtenir, que la réduction de taille particulière des particules d'oxyde ferrique soit réalisée dans le cadre du procédé selon l'invention ou en amont de l'approvisionnement en oxyde ferrique.

Le rapport n peut être pris égal à $6 \pm 0,1$. Dans ce cas, très peu de 2^{ème} phase liquide se forme, l'excès en composé A étant minime, ce qui est favorable à la formation d'un biscuit poreux et friable. Cependant, plus n est proche de la valeur théorique de 6, et plus le mélange doit être homogène à un niveau de volume très petit, puisque les constituants de la réaction de formation du ferrite doivent être présents localement. Les essais de la demanderesse ont justement montré que l'incorporation d'une étape de broyage préalablement à celle de calcination constituait un des moyens permettant justement d'atteindre ce résultat, résultat qui semblait par ailleurs inaccessible à l'homme du métier.

Le rapport n peut aussi être pris égal à $5,9 \pm 0,1$ et dans ce cas, on peut incorporer en outre audit mélange un agent de contrôle de la taille particulaire (ACTP en abrégé), typiquement de la silice, un dérivé de la silice, ou une combinaison de silice et de chaux, typiquement CaSiO_3 , avec une teneur en équivalent silice comprise entre 0,1 et 1% en poids dudit mélange.

En effet, la demanderesse a observé que plus la composition dudit mélange s'écarte de la valeur de $n = 6$, plus il est avantageux d'introduire un ACTP, de manière à ce que la phase de calcination n'altère pas de manière significative la distribution de taille particulaire des particules primaires obtenue à l'issue du broyage.

Selon une autre modalité de procédé de l'invention, on peut choisir le rapport $n = 5,85 \pm 0,15$ et comme indiqué précédemment, il est également avantageux dans ce cas d'incorporer un ACTP, en quantité plus grande que dans le cas précédent.

Selon la valeur du rapport n , il se formera plus ou moins de 2^{ème} phase liquide, et il conviendra donc d'en contrecarrer la présence, que ce soit par la nature ou la teneur de l'ACTP ou les conditions de calcination proprement dites.

Toutefois, il importe que les quantités d'ACM et d'ACTP soient limitées, les quantités d'ACM (ou l'élément métal ou métalloïde correspondant restant après calcination) étant de préférence inférieures à 1 % en poids dans le biscuit calciné, et celles d'ACTP (ou

10

l'élément métal ou métalloïde correspondant restant après calcination) étant de préférence inférieures à 2 % en poids dans le biscuit calciné.

5 Selon l'invention, on peut incorporer audit mélange des produits trivalents B de substitution de A choisis parmi Bi, La et terres rares, typiquement sous forme d'oxydes, et des produits bivalents C de substitution de Fe^{3+} choisis parmi Ni, Co, Mg, Cd, Cu, Zn, de manière à équilibrer les valences, à une teneur choisie pour former des ferrites de formule $\text{A}_{1-x} \text{B}_x \text{C}_x \text{Fe}_{12-x} \text{O}_{19}$, avec x allant typiquement de 0,05 à 0,45.

10 Comme cela est connu en soi, pour que l'incorporation d'un produit B^{3+} se substituant à un produit A^{2+} dans le réseau cristallin soit possible, il faut notamment que la charge en excès soit compensée par incorporation au réseau cristallin d'ions²⁺ du type Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , etc... qui se substituent aux ions Fe^{3+} .

15 Par ailleurs, la demanderesse a observé l'action positive qu'à faible teneur, les produits B de substitution de A, particulièrement La, présentaient un effet d'ACM. Par faible teneur, on entend un pourcentage pondéral inférieur à 1%, ou une teneur qui correspondrait à x inférieur à 0,01 dans la formule $\text{A}_{1-x} \text{B}_x \text{C}_x \text{Fe}_{12-x} \text{O}_{19}$. Mais, dans ce cas, selon la demanderesse, du moins après refroidissement, le produit B ne serait pas intégré au réseau cristallin mais se concentrerait aux joints de grains, d'où une action possible comme ACM.

20

Un autre objet de l'invention est constitué par le biscuit d'hexaferrite obtenu par le procédé selon l'invention, qui présente une densité apparente inférieure à 3 et dont les particules primaires ont une taille particulière moyenne comprise entre 0,25 et 1 μm . La densité apparente est celle obtenue à partir de la masse correspondant à un volume
25 macroscopique donné.

Un autre objet de l'invention est la poudre fine d'hexaferrite obtenue par désagglomération du biscuit d'hexaferrite obtenu selon l'invention.

30 Un autre objet de l'invention est constitué par les aimants obtenus à partir la poudre fine d'hexaferrite obtenue selon l'invention.

Un autre objet est constitué par les supports d'enregistrement magnétiques obtenus à partir de poudre obtenue selon l'invention.

EXEMPLES DE REALISATION

Dans tous les essais, essais selon l'invention ou essais comparatifs hors invention, on a fabriqué des biscuits et poudres fines de ferrite et effectué des mesures selon les conditions suivantes communes à tous les essais :

A) Les matières premières :

- la poudre de Fe_2O_3 est une poudre obtenue par le procédé Ruthner et de taille particulière moyenne de $0,8 \mu\text{m}$ (test Fisher)
- la poudre de SrCO_3 (composé de A de l'invention) est une poudre de taille particulière moyenne de $1,5 \mu\text{m}$ (fournisseur : Solvay, grade A).
- lorsqu'un ACTP a été utilisé, on a utilisé CaSiO_3 .

B) Le broyage effectué avant la calcination selon l'invention a été conduit durant le temps nécessaire pour avoir une taille particulière moyenne de $0,6 \mu\text{m}$ (test Fisher).

Le broyage a été effectué en phase humide (sauf à l'essai 10 effectué à sec) avec des billes de broyage. Le tableau des essais indique le diamètre et la nature des billes.

Pour l'ensemble des essais 1 à 15, la durée du broyage permettant d'atteindre la taille particulière de $0,6 \mu\text{m}$ et le niveau d'homogénéité souhaité était typiquement comprise entre 1 et 2 heures.

Dans les conditions de broyage des essais (essais 1 à 15), on a constaté que le test selon l'invention relatif au degré d'homogénéité du mélange était satisfait avant que la taille particulière de $0,6 \mu\text{m}$ soit atteinte.

C) L'agent contrôleur de microstructure ACM a été indiqué, en nature et teneur, sur le tableau des essais. Dans de nombreux cas, on a utilisé des média ou éléments de broyage constitués ou comprenant ledit ACM, de sorte que, par abrasion normale, une faible quantité d'ACM a été déposée à la surface des cristaux de ferrite.

D) La calcination : elle a été réalisée sous air dans un four à gaz (teneur en O_2 de 9%) à une température T_C spécifiée dans le tableau des essais, et pendant 1 heure sauf indication contraire.

E) La transformation d'un ferrite calciné en poudre fine de ferrite utilisable pour former des aimants : on a broyé le ferrite calciné dans un broyeur de laboratoire de type Attritor (R) fonctionnant en continu pendant le temps nécessaire pour obtenir une surface spécifique BET de $10 \text{ m}^2/\text{g}$. Ce temps figure comme une mesure de la friabilité dans le tableau des résultats.

En fait, dans le procédé selon l'état de la technique, cette transformation est un broyage avec réduction de la taille particulière des particules de ferrite, effectué avec des billes de fer pendant un temps spécifié, alors que selon le procédé de l'invention, cette transformation est d'abord une désagglomération du biscuit friable obtenu, qui conduit donc à une teneur en fines relativement faible.

F) Les mesures effectuées :

- la densité apparente d_a a été mesurée au porosimètre à billes de silice : les billes de silice ne rentrant pas dans les pores du biscuit, on mesure une densité enveloppe.

- comme indiqué ci-dessus, la friabilité F du biscuit a été évaluée par un test de broyage : on a mesuré le temps (h) nécessaire pour obtenir une granulométrie BET de $10 \text{ m}^2/\text{g}$ en broyant le ferrite calciné dans un broyeur de laboratoire de type Attritor (R) fonctionnant en continu.

- l'aimantation spécifique M_s ($\text{A.m}^2/\text{kg}$) a été mesurée sous un champ de 2 Tesla, par la méthode d'extraction en champ nul. Elle permet d'évaluer la quantité de phase M, c'est-à-dire le rendement de la transformation des matières premières en M.

- la valeur du champ coercitif H_cJ des ferrites sous forme de biscuits obtenus après calcination a été mesurée au coercimètre ; elle permet de se faire une idée de la finesse des grains dans le biscuit : plus H_cJ est élevé et plus les grains sont fins.

- la teneur en Fe^{2+} , Cl et Zr, W ont été obtenues par les méthodes de mesure de chimie humide, et celle en Bi, La, Co, Zn par fluorescence X.

- les valeurs de la rémanence B_r et du champ coercitif H_cJ d'aimants fabriqués à partir de poudre fine de ferrite ont été mesurées selon la norme IEC 404-5, les aimants ayant la forme d'un cylindre ($\phi = 30 \text{ mm}$ et $e = 8 \text{ mm}$), obtenu par compression de la pâte à BET = $10 \text{ m}^2/\text{g}$, sous une pression $P = 30 \text{ MPa}$ (300 kg/cm^2) et sous un champ axial de 1 Tesla, suivi d'un frittage électrique sous air à 1235°C pendant un temps de palier de 1 heure à cette température.

- l'indice IP est un indice de performance calculé par la formule " $IP = Br + 0,5.HcJ$ en unités SI", qui permet de comparer les résultats entre eux, indépendamment de la balance entre Br et HcJ, qui est gouvernée tant par les additifs que par les conditions de calcination.

5 TABLEAU DES ESSAIS :

N° essai	n	autres composants % en poids	ACTP (% p.)	Broyage (Inv.) média / taille	T _C °C	Broyage (EdT) média / taille	ACM (%p.)
10	A	5,55	1	-	1290	billes fer / 4 mm	-
	B	6,0 La ₂ O ₃ =5,2% Co ₃ O ₄ =2,3%	-	-	1230	billes fer / 4 mm	-
	C	6,0 La ₂ O ₃ =5,2% ZnO=2,3%	-	-	1230	billes fer / 4 mm	-
15	1	5,85 -	1	billes WC/4mm	1230	-	W 0,1
	2	5,85 -	-	billes ZrO ₂ /4mm	1250-3min 1140-60min	-	Zr 0,4
	3	5,85 -	1	billes Fer / 4mm	1240	-	-
20	4	6,0 -	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Zr 0,4
	5	5,85 -	-	billes Fer /4mm	1250-3min 1140-60min	-	-
	6	5,90 -	1	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Zr 0,4
25	7	5,55 -	2	billes Fer /4mm	1230	-	-
	8	5,85 -	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	FeCl ₃ / ZrO ₂ 0,4 / 0,4
	9	6,0 -	-	billes Fer /4mm	1250	-	-
30	10	5,85 -	1	billes ZrO ₂ /20mm	1230	-	Zr 0,4
				broyage à sec			

	11	6,10	-	-	14 billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	-
	Bi ₂ O ₃ /Zr							0,4 / 0,4
	12	5,95	-	-	billes Fe /4mm	1290	-	-
5	13	5,85	-	1	billes Fe /20mm	1130	-	-
	broyage à sec							
	14	6,0	La ₂ O ₃ =5,2%	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Zr
			Co ₃ O ₄ =2,3%					0,2
10	15	6,0	La ₂ O ₃ =5,2%	-	billes ZrO ₂ /4mm	1230	-	Zr
			ZnO=2,3%					0,2

Remarques :

- ACM et ACTP sont exprimés en % pondéral du mélange (non calciné).
- aux essais B et 14, la teneur pondérale en La et Co dans le biscuit calciné sont respectivement de 3,9 % et 1,6%
- aux essais C et 15, la teneur pondérale en La et Zn dans le biscuit calciné sont respectivement de 3,9 % et 1,7%

RESULTATS OBTENUS :

20	N°	d _a	Friabilité	Ms	HcJ	Porosité	Fe ²⁺	Propriétés des aimants		
	essai		F (h)	Am ² /kg	kA/m	%	%	Br (mT)	HcJ(kA/m)	IP
										(mT)
25	A	4,32	20	68,1	272	16	2,7	410	270	545
	B	4,14	22	68,4	375	22	2,6	412	346	585
	C	4,12	21	69,5	252	21	2,3	421	192	517
30	1	2,72	14	68,1	332	43	0,3	418	293	564
	2	2,72	14	68,1	332	44	0,1	420	292	566
	3	2,72	32	68,1	332	44	0,1	401	188	495
	4	2,65	13	68,4	330	48	0,3	420	296	568
	5	2,20	6	59,1	253	55	0,1	382	193	479
	6	2,80	14	68,3	331	45	0,3	418	293	564

					15				
	7	2,30	8	64,1	350	55	0,2	385	210 490
	8	2,68	14	68,4	342	47	0,3	419	290 564
	9	3,48	18	66,9	285	32	1,3	420	210 525
	10	2,72	15	68,1	332	43	0,3	419	294 566
5	11	2,70	13	68,2	325	47	0,3	420	298 569
	12	4,10	21	68,1	265	19	0,3	405	268 539
	13	2,3	6	57,6	355	55	0,1	378	200 478
	14	2,73	12	68,5	395	48	0,3	421	362 602
	15	2,84	12	69,2	231	46	0,3	432	182 523

10

Les essais 3, 5, 7, 9, 12 et 13 sont des essais comparatifs réalisés dans le cadre de l'invention, mais ils n'appartiennent pas à l'invention car il leur manque au moins un des moyens essentiels de l'invention.

15 Conclusions de ces essais :

D'une part, on constate un gain important du temps global de broyage ou désagglomération entre l'invention et l'état de la technique. En effet, dans le cadre des essais réalisés, à un temps moyen de broyage de l'ordre de 22 h selon l'état de la technique correspond un temps moyen de 2 h de broyage plus 14 h de désagglomération
 20 du biscuit, soit environ un total de 16 h, ce qui, même en tenant compte des transferts de produit, assure un gain de productivité d'au moins 10%, gain très important pour un processus industriel.

D'autre part, ces essais montrent une amélioration des performances, des propriétés magnétiques des aimants obtenus avec les poudres fines de ferrite selon l'invention.

25

AVANTAGES DE L'INVENTION

Parmi les avantages de l'invention autres que ceux qui correspondent à la résolution du problème posé, il convient de souligner en particulier deux points importants :

- d'une part, le procédé selon l'invention permet d'éliminer la présence de fines dans la
 30 poudre de ferrite, les fines étant toutes les particules de taille inférieure à la taille minimum requise de 0,3 μm .

En effet, les fines obtenues dans les poudres de l'état de la technique résultent du broyage postérieur à la calcination, et de la difficulté, sinon l'impossibilité de séparer les fines des particules de ferrite.

5 Au contraire, avec le procédé de l'invention, les fines particules de Fe_2O_3 , qui ont pu se former durant le broyage antérieur à la calcination, ont nécessairement disparu durant la calcination compte tenu de leur plus grande réactivité.

- d'autre part, le procédé selon l'invention permet de limiter la teneur en ion Fe^{2+} à une valeur basse, cet ion ayant une incidence négative sur les propriétés magnétiques finales. Par contre, avec le broyage selon l'état de la technique, typiquement un broyage
10 avec

des billes de fer ou d'acier, la teneur en ion Fe^{2+} de la poudre de ferrite est beaucoup plus élevée, et typiquement deux fois plus élevée, ce qui améliore notablement les propriétés magnétiques finales, notamment IP. L'amélioration sur IP est évaluée à + 20 mT sur les ferrites de Sr non substitués, à également + 20 mT sur les ferrites substitués
15 au La et Co, et à + 6 mT sur les ferrites substitués au La et Zn.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication de poudres d'hexaferrites de type M, de formule $A Fe_{12} O_{19}$ où
5 A désigne un métal choisi parmi Ba, Sr, Ca, Pb, ou leur mélange dans lequel :
- a) on approvisionne un oxyde de fer Fe_2O_3 et un composé de A, typiquement sous forme de poudres, et on fait un mélange dudit oxyde de fer et dudit composé de A, avec un rapport molaire $n = Fe_2O_3 / AO$,
- b) on met en forme ledit mélange sous forme d'agglomérats de forme et de taille
10 adaptées à la phase de calcination, et on les calcine dans un four, typiquement entre $1100^{\circ}C$ et $1300^{\circ}C$, de manière à former le ferrite de type M,
- c) on broie lesdits agglomérats calcinés pour obtenir une poudre fine de ferrite, caractérisé en ce que,
- à l'étape a) antérieure à ladite calcination :
- 15 1) on forme ledit mélange avec un rapport n compris entre 5,7 et 6,1,
2) simultanément à la formation dudit mélange ou postérieurement à celle-ci, on broie ledit mélange, de manière à avoir à la fois un mélange présentant un degré d'homogénéité au moins égal à un seuil prédéterminé, et une taille particulière moyenne de valeur prédéterminée comprise entre 0,25 et 1 μm ,
- 20 3) on introduit dans ledit mélange, avant ou pendant ledit broyage un agent contrôleur de la microstructure ou ACM en abrégé,
- à l'étape b), les conditions de calcination ainsi que la nature et la teneur en ACM sont choisies pour obtenir, à l'issue de la phase de calcination, un matériau ferrite sous forme d'un biscuit poreux présentant simultanément les propriétés suivantes :
- 25 * un rendement de transformation en ferrite M cristallisé supérieur à 95%,
* une densité apparente d_a inférieure à 3,5 , et, de préférence inférieure à 3, ou une porosité supérieure à 30% et de préférence supérieure à 40%,
* une faible énergie de cohésion aux joints de grains entre particules primaires conduisant à une friabilité élevée, de manière à pouvoir remplacer, le broyage de l'étape
30 c) par une simple désagglomération dudit biscuit.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel on incorpore comme ACM audit mélange un additif permettant le transport de Fe^{3+} en phase gazeuse, durant la phase de calcination, typiquement FeCl_3 , typiquement à une teneur comprise entre 0,1 et 0,5 % en poids du mélange.

5

3. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 2 dans lequel on incorpore comme ACM audit mélange, typiquement à une teneur comprise entre 0,1 et 0,5% en poids du mélange, un oxyde volatil susceptible de se substituer à Fe_2O_3 ou à A, durant ladite calcination, typiquement Bi_2O_3 ou V_2O_5 , l'incorporation dudit oxyde volatil étant compensée, en cas d'excès de charge, par une autre addition d'un métal bivalent se substituant au Fe^{3+} pour assurer l'équilibre des valences.

10

4. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 3 dans lequel on calcine ledit mélange :

15

- soit en deux étapes : à une température comprise entre 1225°C et 1275°C pendant moins de 5 min, puis à une température comprise entre 1100 et 1150°C pendant au moins 30 min,

- soit en une étape à une température comprise entre 1200°C et 1300°C, pendant un temps compris entre 30 et 90 min.

20

5. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel ledit broyage est constitué d'un broyage à sec ou comprend un broyage en phase humide, le broyage à sec ou humide étant réalisé en présence d'éléments de broyage métallique ou céramique, typiquement des barres ou des billes chargées ou constituées de ZrO_2 ou carbure de tungstène WC, les faibles teneurs de Zr ou W, typiquement de 0,05 à 0,5% en poids dudit mélange, transférées par usure et frottement desdites barres ou billes audit mélange, ou ajoutées audit mélange, agissant, sous forme finement dispersée, comme agent de ACM.

25

6. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 4 dans lequel on approvisionne un oxyde de fer Fe_2O_3 ayant une taille particulière moyenne comprise entre 0,25 et 1

30

19

μm et dans lequel on remplace ledit broyage prévu à l'étape a) sous 2), par un mélange à sec ou une dispersion en phase humide.

7. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 6 dans lequel on incorpore en outre audit mélange un agent de contrôle de la taille particulaire ou ACTP en abrégé, typiquement de la silice, de la chaux, un dérivé de la silice, ou une combinaison de silice et de chaux, typiquement CaSiO_3 , avec une teneur en équivalent silice comprise entre 0,1 et 1% en poids dudit mélange.
8. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport n est égal à $6 \pm 0,1$.
9. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel le rapport n est choisi égal à $5,9 \pm 0,1$.
10. Procédé selon une quelconque des revendication 1 à 7 dans lequel le rapport n est choisi égal à $5,85 \pm 0,15$.
11. Procédé selon une quelconque des revendications 1 à 10 dans lequel on incorpore audit mélange des produits trivalents B de substitution de A choisis parmi Bi, La et terres rares, typiquement sous forme d'oxydes, et des produits bivalents C de substitution de Fe^{3+} choisis parmi Ni, Co, Mg, Cd, Cu, Zn, de manière à équilibrer les valences, à une teneur choisie pour former des ferrites de formule $\text{A}_{1-x} \text{B}_x \text{C}_x \text{Fe}_{12-x} \text{O}_{19}$, avec x allant de 0,05 à 0,45.
12. Biscuit d'hexaferrite ayant une densité apparente inférieure à 3 et une taille particulaire moyenne comprise entre 0,25 et 1 μm , obtenu par le procédé selon une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel on supprime ladite désagglomération qui remplace ladite étape c) de broyage.
13. Poudre fine d'hexaferrite obtenue par désagglomération du biscuit de la revendication 12.

14. Aimants obtenus à partir de poudre selon la revendication 13.

15. Supports magnétiques d'enregistrement obtenus à partir de poudre selon la
5 revendication 13.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 00/01880

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C01G49/00 H01F1/11 G11B5/706 H01F1/36 H01F1/34
C04B35/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01G H01F G11B C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 30 197 A (WELTE MAHLTECHNIK GMBH) 9 March 1995 (1995-03-09) the whole document	1, 3, 5, 7-10, 14
A	US 3 766 642 A (SCHLAUDT C ET AL) 23 October 1973 (1973-10-23) the whole document	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 October 2000

Date of mailing of the international search report

31/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

LIBBERECHT, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01880

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE	4330197	A	09-03-1995	NONE
US	3766642	A	23-10-1973	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00/01880

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C01G49/00 H01F1/11 G11B5/706 H01F1/36 H01F1/34 C04B35/26		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C01G H01F G11B C04B		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 43 30 197 A (WELTE MAHLTECHNIK GMBH) 9 mars 1995 (1995-03-09) le document en entier ---	1,3,5, 7-10,14
A	US 3 766 642 A (SCHLAUDT C ET AL) 23 octobre 1973 (1973-10-23) le document en entier -----	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 24 octobre 2000		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 31/10/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Fonctionnaire autorisé LIBBERECHT, E

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs à : Membres de familles de brevets

Déma Internationale No

PCT/FR 00/01880

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 4330197 A	09-03-1995	AUCUN	
US 3766642 A	23-10-1973	AUCUN	